



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84401135.3

(51) Int. Cl.4: A 23 L 1/22
 //A23L2/26, A23L2/38

(22) Date de dépôt: 05.06.84

Une requête en correction selon la règle 88 de la CBE pour
 l'ajout de la désignation de AT et IT à été reçue en date du
 14. 02. 1985.

(30) Priorité: 06.06.83 FR 8309358
 06.06.83 FR 8309360
 15.09.83 FR 8314698

(43) Date de publication de la demande:
 02.05.85 Bulletin 85/18

(84) Etats contractants désignés:
 BE CH DE GB LI LU NL SE

(71) Demandeur: PERNOD RICARD
 142, Boulevard Haussmann
 F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Clauzure, André
 Evry-Les-Châteaux
 F-77166 Grisy-Suisnes(FR)

(74) Mandataire: Combe, André
 CABINET BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam
 F-75008 Paris(FR)

(54) Emulsions aqueuses d'huiles essentielles ou de matières liposolubles et procédé pour leur préparation.

(57) La présente invention concerne des émulsions aqueuses stables d'huiles essentielles et/ou de matières liposolubles dans l'eau ou un milieu hydroalcoolique contenant de 2 à 100 g/l desdites huiles essentielles et/ou matières liposolubles caractérisées en ce que lesdites émulsions contiennent, en tant qu'agent émulsifiant, un composé choisi parmi les saponines et les sels biliaires.

Emulsions aqueuses d'huiles essentielles ou de matières liposolubles et procédé pour leur préparation.

La présente invention concerne de nouvelles 5 émulsions aqueuses d'huiles essentielles ou de matières liposolubles et un procédé pour leur préparation.

Dans un certain nombre d'utilisations, plus particulièrement alimentaires, il est nécessaire de pouvoir disposer d'émulsions aqueuses stables d'huiles 10 essentielles ou de matières liposolubles. Cela est plus particulièrement le cas pour les boissons qui contiennent de l'anéthole (ou des huiles essentielles contenant de l'anéthole), en quantité telle que cet anéthole n'est pas soluble dans le milieu dans lequel il est inclus.

15 On a alors besoin de disposer d'un agent émulsifiant possédant un ensemble de propriétés tel qu'il permette de réaliser une émulsion stable pendant plusieurs semaines et même plusieurs mois, être acceptable dans le domaine alimentaire, être compatible avec 20 le produit à émulsionner et ne pas modifier le goût du produit émulsionné. De nombreux émulsifiants peuvent prétendre réunir ces diverses propriétés, cependant des recherches nouvelles ont permis de mettre en évidence que les saponines et les sels biliaires constituaient deux classes de produits utilisables comme 25 émulsifiants.

L'invention concerne donc de nouvelles émulsions aqueuses d'huiles essentielles et de matières liposolubles caractérisées en ce qu'elles contiennent, en tant 30 qu'agent émulsifiant, un produit choisi parmi les saponines et les sels biliaires.

35 L'expression "émulsion aqueuse" signifie une émulsion dont la phase continue est l'eau et la phase discontinue est l'huile essentielle ou la matière liposoluble (ou contient pour l'essentiel cette huile essentielle ou cette matière liposoluble). Cependant, la phase continue de l'émulsion pourra avantageusement être constituée d'eau

contenant une certaine proportion d'alcool (plus particulièrement de 5 à 25 % d'alcool), en particulier lorsque l'on vise la préparation de boissons contenant de l'anéthole.

5 Comme "huile essentielle" on entend en particulier toutes les huiles extraites de plantes et utilisées dans l'alimentation ou la parfumerie. Comme huile essentielle utilisable dans le cadre de l'invention, on mentionnera en particulier les huiles essentielles contenant de l'anéthole ou l'anéthole lui-même. Bien entendu, la nouvelle invention visant des émulsions, la quantité d'anéthole (ou d'huile essentielle contenant l'anéthole) utilisée sera supérieure à la quantité d'anéthole soluble dans la phase aqueuse (eau pure ou eau alcoolisée) dans laquelle cet anéthole est émulsionné.

10

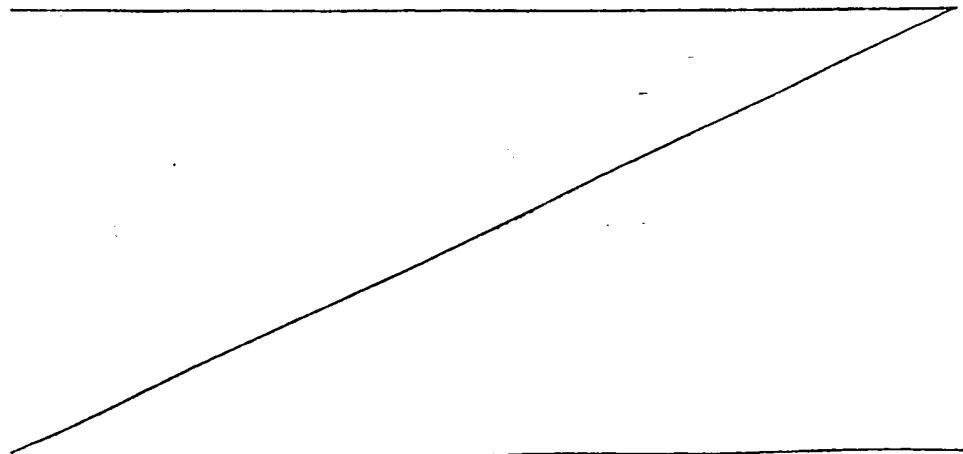
15

Les saponines (qui forment des émulsifiants utilisables dans l'invention) sont des substances glucosiques d'origine végétale. Leur forme d'emploi privilégiée dans la présente invention est un extrait de plante, étant entendu que toute plante contenant des saponines peut être utilisée.

20

25

On citera à titre d'exemple, sans que cette liste soit exhaustive, des plantes référencées dans l'ouvrage du Conseil de l'Europe "Substances aromatisantes et sources naturelles de matières aromatisantes" 1981 (Maisonneuve).



Plante	N° CEE	Partie utilisée	Classe	Principe à limite
Guajacum officinale	220	bois	N2	
	355	racine	N2	
5 Primula Eliator L	364	racine	N2	coumarine
Herniaria glabra	227	herbe, partie aérienne	N3	
	391	écorce	N3	
10 Saponaria officinalis L.	422	racine	N3	
Solanum dulcamara L.	435	tige	N3	
15 Smilac utilis	434	racine	N4	

15

Les quantités de saponine à employer sont variables selon les produits à émulsifier et selon la nature de la saponine. On a constaté en général qu'il convenait d'employer au moins 2 % en poids de saponine par rapport au produit à émulsifier.

20 L'analyse de saponine contenue dans une émulsion selon l'invention est réalisée selon la méthode décrite dans :

25 "CHEMISCHER-AUFBAU-PHYSIKALISCHE-EIGENSCHAFTEN UND
UNTERScheidungs-MERKMALE EINIGER POLYGALA-SAPONINE".
publiée dans

Deutsche Apotheker-Zeitung
108 Jahrgang N° 42 17.10.1968

30 Les sels biliaires utilisables selon l'invention sont essentiellement les sels acides cholique, glycocholique, taurocholique ou désoxycholique. Ces sels sont utilisables à l'état de produits individualisés ou de préférence à l'état de mélanges de plusieurs sels.

35 On utilisera au moins 2 % en poids de sel biliaire par rapport au produit à émulsifier.

En mettant en oeuvre l'invention, on est par-

venu à préparer des émulsions stables notamment d'anéthole (ou d'huiles essentielles contenant de l'anéthole) dans lesquelles la proportion d'anéthole peut varier d'environ 2 à environ 150 g/l, le milieu étant constitué d'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool contenant moins de 25 % en poids d'alcool et ce grâce à l'utilisation

5 - d'environ 0,04 à 3 g/l de saponines.

- ou d'environ 0,04 à 3 g/l de sels biliaires.

10

Le procédé de préparation des émulsions selon l'invention est de préférence le suivant :

- on mélange environ 50 à 100 g d'huile essentielle et / ou des matières liposolubles que l'on veut émulsifier

15 avec une quantité convenable (telle que décrite ci-dessus) d'un moins un émulsifiant selon l'invention

- on verse ensuite l'eau ou le mélange hydroalcoolique de faible titre alcoolique sur le mélange précédemment obtenu et l'on soumet l'ensemble à l'action d'un homogénéisateur pour aboutir à la formation d'une émulsion

20 stable.

Lorsque, dans le cadre de l'invention, on prépare des émulsions à base d'anéthole ou d'huiles essentielles contenant de l'anéthole (l'anéthole est un produit

25 aromatique qui cristallise à une température de 20-22°C), il peut se faire que, lors du refroidissement de ces émulsions à des températures inférieures à environ + 7°C, ledit anéthole cristallise dans ces émulsions. Ce phénomène de cristallisation est irréversible dans les émulsions hydroalcooliques, ou difficilement réversible. Il est peu souhaitable pour l'aspect et les possibilités d'utilisation de l'émulsion. Il est donc important de disposer d'un moyen permettant d'éviter ou de retarder dans le cas des émulsions selon l'invention l'apparition de cette cristallisation de l'anéthole. Ce moyen est un autre objet de la présente invention. Il a été en effet trouvé que l'on peut retarder ladite cristallisation en préparant des émulsions

30 contenant au moins un triglycéride.

35

Ce moyen, utilisable pour éviter (ou retarder) la cristallisation de l'anéthole dans les émulsions qui en contiennent est également utilisable pour empêcher ce même phénomène de cristallisation dans le cas où les émulsions 5 contiennent des matières liposolubles qui présentent une température de cristallisation supérieure à environ 5°C.

Les triglycérides utilisables sont des produits connus ; pour des raisons de législation sur les boissons il est généralement préférable d'employer non 10 pas des triglycérides en tant que tel mais des produits naturels contenant des triglycérides. On emploiera donc des extraits naturels, contenant des triglycérides, qui présentent en outre les propriétés suivantes :

15 - être neutres ou peu aromatiques,
 - être miscibles et compatibles avec l'anéthole, si nécessaire
 - présenter un bas point de congélation (inférieur à environ 0°C).

20 C'est ainsi que l'on peut utiliser les produits suivants : (isolément ou en mélange) :

huile de :	Température de congélation
- colza	- 4°C
- maïs	- 9°C
25 - pépin de raisin	-10°C
- tournesol	-16°C
- carthame	-15°C
- huiles équivalentes	

Les quantités de ces huiles à utiliser dépendront bien évidemment des quantités de triglycérides qui y sont contenues ; on peut admettre l'emploi de 10 à 50 % en poids environ, d'huile par rapport à l'anéthole présent dans la solution ou l'émulsion. Il est toutefois clair que ces quantités de triglycérides, si elles sont le 35 plus souvent utilisées, ne sauraient constituer des limites strictes.

Dans le procédé de préparation des émulsions selon l'invention, présenté ci-dessus, le triglycéride, lorsqu'il intervient, est très généralement et de préférence ajouté au mélange "initial" de l'huile essentielle et/ou 5 des matières liposolubles avec l'agent émulsifiant selon l'invention. L'eau ou le mélange hydroalcoolique n'est versé qu'ensuite sur ce mélange.

En utilisant les agents émulsifiants selon l'invention et de préférence le procédé décrit ci-dessus, 10 il est possible de préparer:

- dans le domaine cosmétique, des bases concentrées émulsionnées faisant appel à des agents émulsifiants naturels n'augmentant pas la viscosité (comme cela est le cas lorsqu'on utilise des gommes ou autres produits 15 connus)
- dans le domaine des boissons, des bases polyvalentes permettant l'élaboration, par dilution, de boissons sans alcool et / ou faiblement alcoolisées dont la puissance aromatique est indépendante du titre alcoolique. 20

Dans le cas des boissons alcoolisées, l'invention permet de préparer, dans l'état actuel de la législation française, une boisson émulsionnée sans recourir aux additifs, alors que l'usage des agents 25 émulsifiants n'est pas autorisé.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention ; on a suivi le procédé décrit ci-dessus pour réaliser les émulsions stables (stabilité toujours supérieure à au moins 1 mois) suivantes :

30 Exemple 1

On prépare une émulsion stable concentrée d'anéthole dans de l'eau comme indiqué.

Dans le bol d'un mixer Turmix on verse sur 50 g d'anéthole 1 g d'un extrait aqueux de *Polygala* à 4 % de 35 saponine, préalablement dilué dans 50 cm³ d'eau, puis l'eau

nécessaire pour obtenir 1 l d'émulsion concentrée. Après 30 secondes d'agitation violente à 20 000 tr/min, cette pré-émulsion est homogénéisée dans un homogénéisateur traditionnel.

5 L'émulsion obtenue a une stabilité supérieure à 1 mois.

Exemple 2 :

On prépare l'émulsion suivante :
pour 1 litre

10 - anéthole 35g
- huile nouvelle de colza 12g
- gomme résine Dammar 3,5 g
- extrait aqueux de *Polygala* à 2,8 % de saponines :
48 ml eau q.sp.1 litre

15 Après avoir mélangé ensemble l'anéthole, l'huile nouvelle de colza et la gomme résine, il est procédé comme dans l'exemple 1.

20 Une boisson préparée à partir de cette émulsion contenant 2g/l d'anéthole et titrant 20 % vol.d'alcool ne présente aucune cristallisation de l'anéthole après plusieurs mois à + 2°C.

Exemple 3 :

25 - anéthole 35 g
- huile nouvelle de colza 12 g
- gomme résine Dammar 3,5 g
- extrait de *Polygala* alcoolisé à 60 %
à 3,9 % de saponines 38 ml
eau-alcool q.s.p 1 l à 4 % d'alcool en volume

30 Exemple 4 :

- anéthole 35 g
- huile de colza 9 g
- terpène d'orange 3 g
- gomme résine Dammar 9 g
35 - extrait *Polygala* alcoolisé à 60 % *Polygala* à 3,9 %
de saponine 38 ml
eau-alcool q.s.p % final 16 % d'alcool

Exemple 5 :

	- anéthole	35 g
	- huile de colza	9 g
	- terpène	3 g
5	- gomme résine	3,5 g
	- sels biliaires	1 g
	- eau-alcool (à 4 % alcool) q.s.p	1 l

Exemple 6 :

10	- anéthole	50 g
	- sels biliaires	1 g
	- eau q.s.p	1 l

Exemple 7 :

15	- huile essentielle d'orange	38 g
	- huile nouvelle de colza	9 g
	- gomme résine Dammar	3,5 g
	- extrait alcoolisé à 96 %	
	volume de Polygala à 2,8 %	
	de saponine	42 ml
	- eau q.s.p	1 l

Exemple 8 :

20	- huile nouvelle de colza	18 g
	- terpène désodorisé	3 g
	- gomme résine Dammar	3,5 g
	- extrait alcoolisé 96 %	
25	volume de Polygala à 2,8 %	
	de saponine	42 ml
	- eau q.s.p	1 l

Exemple 9 :

30	- anéthole	35 g
	- nouvelle huile de colza	12 g
	- extraits de polygala (à 2,8 %	
	de saponine)	48 ml
	- eau q.s.p	1 l

35 A partir d'une émulsion concentrée, on peut obtenir une boisson titrant 2 g d'anéthole, sans alcool, et ne cristallisant pas à une température aussi basse que 2°C.

Exemple 10 :

- anéthole 35 g
- nouvelle huile de colza 12 g
- extrait alcoolisé de polygala
à 3,9 % de saponine 38 ml
- mélange eau-alcool q.s.p 1 l (donnant naissance à une boisson contenant 4 % d'alcool.)

Exemple 11

10	- anéthole	35 g
	- huile nouvelle de colza	9 g
	- résine élémi	3,5 g
	- sels biliaires	1 g
	- eau q.s.p	1 1

Exemples 12, 13 et 14 :

15 On a repris l'exemple 9 en remplaçant, poids pour poids, la nouvelle huile de colza par d'une part, de l'huile de maïs et d'autre part de l'huile de noix et enfin de l'huile de pépin de raisin.

20 Dans chaque cas, à 2°C, on ne noterait aucune cristallisation de l'énathole.

REVENDICATIONS

1. Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles et/ou de matières liposolubles dans l'eau ou un milieu hydroalcoolique contenant de 2 à 100 g/l desdites huiles essentielles et/ou matières liposolubles caractérisées en ce que lesdites émulsions contiennent, en tant qu'agent émulsifiant, un composé choisi parmi les saponines et les sels biliaires.
2. Emulsions selon la revendication 1, caractérisées en ce que lesdites huiles essentielles et/ou lesdites matières liposolubles sont des extraits végétaux concentrés.
3. Emulsions selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que lesdites saponines sont utilisées sous forme d'extraits végétaux concentrés, notamment de *Polygala senega*.
4. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'on utilise au moins 2 % en poids de saponine par rapport au produit à émulsifier.
5. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent de l'anéthole ou des matières liposolubles présentant une température de cristallisation supérieure à environ 5°C.
6. Emulsions selon la revendication 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre au moins un triglycéride.
7. Emulsions selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles contiennent de l'anéthole et environ 10 à 50 % en poids par rapport à l'anéthole, d'une huile contenant au moins un triglycéride.
8. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles sont réalisées dans de l'eau ou dans une phase hydroalcoolique contenant au maximum 25 % d'alcool éthylique.
9. Emulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent en

outre des additifs connus tels que des gommes résines utilisées comme correcteur de dentiste.

10. Procédé pour préparer les émulsions stables selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on mélange l'huile essentielle et/ou les matières liposolubles avec l'émulsifiant choisi et éventuellement avec au moins un triglycéride ou un produit naturel en contenant et en ce qu'on verse ensuite l'eau dans ledit mélange avec agitation convenable.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EP 84 40 1135

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	US-A-4 115 313 (I. LYON et al.) * revendications 1,7-9; colonne 2, lignes 7-13, 55-59; colonne 3, lignes 49-64; colonne 5, lignes 32-55; colonne 6, lignes 1-6; colonne 7, tableau 1, lignes 52-54; colonne 15, lignes 33-35 *	1,2,4- 6,8,10	A 23 L 1/22 A 23 L 2/26 A 23 L 2/38
A	---	1-10	
A	FR-A-2 482 977 (M. VOISIN) * revendications 1,2,8,9; page 1, dernier alinéa - page 2, alinéa 3; exemples 6,7 *	1-10	
A	---	1-10	
A	FR-A-2 483 455 (M. VOISIN) * revendications 1-4,9,10,12 *	1-10	
A	---	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 199 945 (BUSH BOAKE ALLEN) * revendications 1,9; page 4, ligne 33 - page 5, ligne 2 *	1-10	A 23 L
A	---	1	
A	FR-A-2 280 326 (GENERAL FOODS) * revendication 1 *	1	
A	---	1	
A	FR-A- 972 738 (BENARD ET HONORAT) * résumé; exemple 1 *	1	
A	---	1	
A	FR-A- 736 606 (MICHEL) * résumé *	1	
	---	-/-	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 11-10-1984	Examinateur VAN MOER A.M.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 84 40 1135

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	GB-A-1 537 160 (POLAK'S FRUTAL WORKS) * revendications 1-5; page 1, lignes 70-73 *	1-3	
A	US-A-1 500 670 (M. DE GROOTE) * revendication 1; page 2, ligne 118 - page 3, ligne 2 *	1-10	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl 4)			

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-10-1984	Examinateur VAN MOER A.M.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille document correspondant			